

酸碱平衡计算软件 CurTiPot 在大学化学教学中的应用

徐 晶^{1,2,*} 汤 敏³ 沈相宜³

(¹武汉大学水利水电学院, 武汉 430072; ²武汉大学水资源安全保障湖北省协同创新中心, 武汉 430072;

³武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要: 介绍了酸碱平衡计算软件 CurTiPot 的基本功能与特点。结合大学化学在酸碱质子理论以及在此基础上延伸的教学内容, 分别介绍了缓冲溶液 pH 的计算、酸碱滴定过程的模拟以及水中物质随 pH 的形态分布的计算功能的使用方法与应用实例。该软件在大学化学的课堂教学中有助于学生了解溶液各项参数对溶液 pH、滴定过程及物质形态分布等的影响, 提升教学质量。此外该软件也可在科研工作中替代繁杂的人工计算, 提高工作效率。

关键词: 计算软件 CurTiPot; 酸碱平衡; 酸碱滴定; 形态分布

中图分类号: G64; O6

Application of the CurTiPot Software for Acid-Base Equilibrium Calculations in University Chemistry Teaching

XU Jing^{1,2,*} TANG Min³ SHEN Xiang-Yi³

(¹School of Water Resources and Hydropower Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China;

²Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for Water Resources Security, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China;

³School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, P. R. China)

Abstract: This paper describes the basic functions and features of acid-base equilibrium calculations software CurTiPot. Based on the Brönsted-Lowry acid-base theory and the extended education content in chemistry course in university, applications of the three types of calculations, including the pH calculation, the titration simulation and the chemical species distribution, are illustrated. It shows that CurTiPot software is helpful in understanding the effect of each parameter of solution on the pH value of buffer, the titration process and the chemical species distribution, which is beneficial for improving the teaching quality. This software can be used to replace the manual calculation in scientific research, which could improve work efficiency.

Key Words: CurTipot Software; Acid-base equilibrium; Acid-base titration; Species distribution

酸碱质子理论认为, 凡是能给出质子的物质为酸, 与此相对的, 凡是能与质子结合的物质都是碱。现代大学化学教育以酸碱质子理论为主, 并在此基础上讲解了单一物质或混合体系中溶液 pH 的计算方法, 以及通过计算使学生了解 pH 对一元或多元弱酸/弱碱溶液中各形态浓度的影响等^[1]。在这

*通讯作者, Email: jingxu89@163.com

基金资助: 国家自然科学基金青年项目(51508423); 中国博士后科学基金(2016M602358); 中央高校基本科研业务费(2042017kf0004)

些计算过程中, 往往需要用到溶液的离子强度、溶液中各物质的酸/碱离解常数(K_a/K_b)等数值。尽管相关的理论基础和计算方法看上去较为简单, 但在实际的计算过程中, 由于人工计算效率低、易出错, 往往会降低工作效率。在实际应用中, 尤其是想要对一个复杂体系进行较为全面的了解时, 我们可以采用一些计算软件来代替人工计算, 一方面可有效提升计算的准确性和效率, 另一方面可以有助于绘制一个较为完整、连续的图谱^[2]。

随着计算机的发展, 国内外已经开发出了一些相关的软件、程序以帮助化学教学与科研。如可以采用 Visual C++、Matlab 等软件编程计算酸碱平衡、形态分布、化学反应动力学过程等^[3,4], 也可使用具有庞大数据库的水文地球化学模拟软件 Phreeqc 编写反应方程式, 计算水溶液中物质的存在形态及相关反应过程^[5]。然而, 这些软件都采用了各自所需的编程语言, 在使用前需对计算机语言有一定的掌握, 使用过程中, 也需要编写正确的计算过程, 最终才能获得正确的结果。因此对于缺乏计算机基础的师生和学者来说, 此类软件的使用具有一定的门槛性。

CurTiPot 是一个基于 Excel 的酸碱平衡计算软件, 具有计算溶液 pH、虚拟滴定过程、绘制随 pH 变化的形态分布图等功能。该软件无需安装, 只需简单地打开 CurTiPot.xlsx 文件, 激活宏后便可使用了。其方便、快捷的使用方式, 使其在化学教学的过程中, 有利于有效地完善理论课堂教学与实验操作教学。该软件首次创立于 1991 年(version 1.0), 随后经不断的完善与修改, 先后发布了 17 个版本, 最新版本 version 4.2.3 发布于 2016 年 3 月。本文结合酸碱质子理论在大学化学教学中的应用, 重点介绍了 CurTiPot 软件(version 4.2.3)的基本功能。

1 CurTiPot 软件简介

CurTiPot 软件是由巴西圣保罗大学的 Gutz 教授研发的, 并提供了免费下载网址: http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html。该软件广泛传播于上百个国家, 在 Google 学术中可检索到上百篇学术论文使用并引用了该软件。该软件包括数据库和计算与绘图等多个页面, 其中最后一个页面为数据库(图 1), 提供了研发者录入的一些已知的物质的相关数据, 包括物质名称、所含质子数(完全去质子化时可脱去的质子数)、 pK_a 、测定该 pK_a 所对应的温度及离子强度、化学式和分子摩尔质量等信息。除已提供的数据外, 使用者还可在该数据库中自行添加需计算的物质的相关数据, 添加后即可在相关的计算页面进行计算和图形的绘制工作。

Acid or Base	Charge, fully deprotonated	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}	pK_{a5}	pK_{a6}	Temperat. °C	Ionic strength	Formula	Molar mass g/mol
FREQUENTLY USED											
1 Acetic acid	-1	4.757						25	0	CH ₃ COOH	60.052
2 Ammonia	0	9.244						25	0	NH ₃	17.026
3 Carbonic acid	-2	6.352	10.329					25	0	H ₂ CO ₃	
4 Citric acid	-3	3.128	4.761	6.396				25	0	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	192.027
5 EDTA	-4	-0.21	1.5	2.21	3.11	6.75	11.03	25	0	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292.09
6 HCl	-1	-7						25	0	HCl	
7 Hydroxide ion	-1	15.745						25	0	NaOH	
8 Phosphoric acid	-3	2.148	7.199	12.35				25	0	H ₃ PO ₄	97.976
9	0	0									
10	0	0									
11	ALPHABETIC ORDER Insert new lines anywhere to add more systems; renumber column B							Find more values in the references and links			
12 Acetamide	0	0.63						25	0	C ₂ H ₅ NO	59.067
13 Acetic acid	-1	4.757						25	0	CH ₃ COOH	60.052
14 Acetoacetic acid	-1	3.58						18	0	C ₄ H ₆ O ₃	102.089
15 Acrylic acid	-1	4.25						25	0	C ₃ H ₄ O ₂	72.063
16 Adipic acid	-2	4.43	5.41					25	0	C ₆ H ₁₀ O ₄	146.143
17 Alanine	-1	2.348	9.867					25	0	C ₃ H ₇ NO ₂	89.094
18 Aminobenzene = aniline	0	4.6						25	0	C ₆ H ₇ N	93.13
19 2-Aminobenzoic acid	-1	2.108	4.946					25	0	C ₇ H ₇ NO ₂	137.138
20 4-Aminobenzoic acid	-1	2.501	4.874					25	0	C ₇ H ₇ NO ₂	137.138
21 2-Aminobutanoic acid	-1	2.29	9.83					25	0	C ₄ H ₉ NO ₂	
22 6-Aminohexanoic acid	-1	4.373	10.804					25	0	C ₆ H ₁₃ NO ₂	

图 1 数据库页面

2 主要功能与应用实例

2.1 缓冲溶液的pH计算

在“pH_calc”页面可以对一些常用配比的缓冲溶液pH进行计算。如图2所示,表格中提供了一些已知离解常数的常用作配制缓冲溶液的酸/碱类物质。计算某一缓冲液pH前,需输入配制缓冲液时投加的物质的浓度,并在“Electrolyte”栏使溶液达到物料平衡,当“Charge Balance”显示“OK”时,即可进行计算。点击“Calculate pH and related equilibrium data”按键,即可在结果栏得到计算结果(图3)。

CurTiPot pH Calculator							
Solution composition - reagents added, in mol/L							
Acid / Base Protonation	Phosphoric acid	Acetic acid	HCl	Carbonic acid	Hydroxide ion	Ammonia	EDTA
[B]							
[HB]	0.0265						
[H ₂ B]	0.02						
[H ₃ B]							
[H ₄ B]							
[H ₅ B]							
[H ₆ B]							
Σ[H _i B]	0.0465	0	0	0	0	0	0
Σ[H]	0.0665	0	0	0	0	0	0
Σz _i C _i	-0.073	0	0	0	0	0	0
Electrolyte	Na+	K+	Ca++	Cl-	NO3-	SO4=	ClO4-
C _i (mol/L)	0.073						
z _i C _i	0.073	0	0	0	0	0	0
Charge Balance	OK						
							Total
							ΣΣ
							4.650E-02
							6.650E-02
							-0.073
							0.073
							0

图2 缓冲液pH计算页面

pH	7.001
p[H]	6.894
"pH"	7.321

图3 pH计算结果

如当配制 $0.0265 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲液时, 输入配制时的各项参数, 即可得到溶液中各形态的磷酸盐(PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4)的总量和可离解的氢离子([H])的总量:

$$\Sigma [\text{H}_i\text{B}] = 0.02 + 0.0265 = 0.0465 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Sigma [\text{H}] = 1 \times 0.0265 + 2 \times 0.02 = 0.0665 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中所含有的负电荷的总量为:

$$\Sigma z_i C_i = 2 \times 0.0265 + 1 \times 0.02 = 0.073 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

为使溶液电荷平衡, 需补充同样浓度的带正电荷的离子, 在该溶液中需补充的正电荷离子为“Na⁺”。在“Na⁺”的下方填入对应的正电荷总量0.073后, 即可使得溶液电荷平衡。随后点击“计算”按键进行计算, 得到该缓冲溶液的pH。缓冲溶液pH的计算过程基于Debye-Hückel极限定律, 根据数据库里录入的各组成成分的pK_a, 计算得到当前配比条件下溶液中各组分的活度系数, 随后通过离解平衡常数计算出H⁺的活度, 从而得到溶液的pH。该计算页面给出了三种不同定义的值: 包括一般意义上的、可测定得到的pH, 忽略离子强度影响的表观的pH和基于物质有效质量计算得到的“pH”。从结果中可以看到, 溶液的离子强度、溶液组成成分的浓度等均对实际的溶液pH有较为明显的影响。

此外,当使用者需计算机软件提供的范围外的某特定组分的溶液pH时,仅需对表格中相关的数据库中某组分的名称及其对应的 pK_a 等参数进行修改替换,随后即可进行自定义计算。

2.2 酸碱滴定过程的模拟

在“Titration”页面可以对酸碱滴定过程进行模拟。与pH计算类似,计算开始前,先在溶液组分的表格中填入相关的参数,对于表格中没有的物质,可以自行添加相关数据。待参数设定完成后,即可开始模拟滴定过程。该软件中使用的指示剂为酚红指示剂,其 pK_a 为7.7。

以20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液为例,对该溶液进行滴定时,使用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的强碱溶液。如图4所示,滴定开始前,点击“Reset”确保投加的滴定剂体积归0,此时溶液pH为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液的pH(2.873)。滴定时,可选择滴加合适体积的碱液,软件中提供的体积范围为0.01–5.00 mL。在滴定初期,可选择滴加较大体积的碱液,当pH接近突跃范围(指示剂的 pK_a)时,可逐步减小滴加的碱液的体积。随着滴定过程的进行,可以看到溶液的pH逐渐增大,且溶液的颜色由最初的黄色,变为临界值时的橘黄色,并最终转变为红色,达到滴定终点。滴定过程中,若某次碱液的投加量过大,可点击“Step back”按钮撤销上次操作。

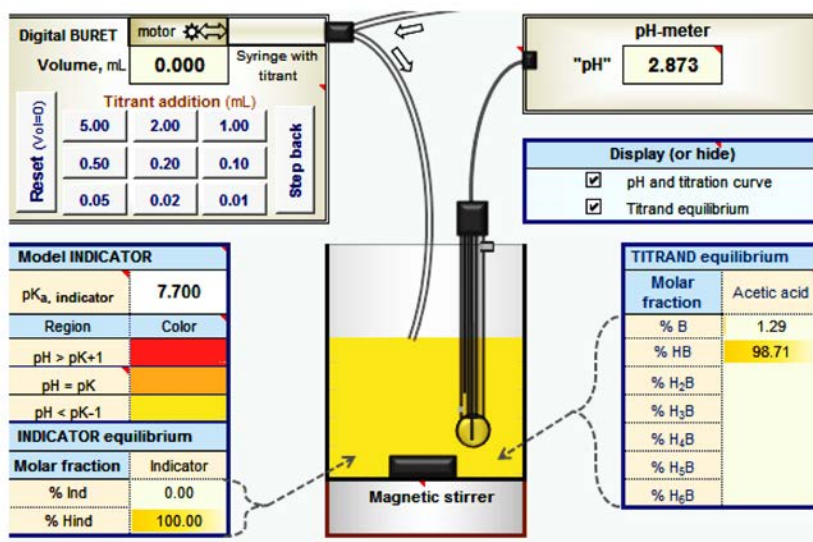


图4 虚拟滴定装置

页面的右方则根据滴定过程绘制出了滴定曲线,从图5中可以清楚地看到,在滴定初期,投加的碱液对溶液pH的影响较小,曲线斜率较低;而当接近突跃范围时,即使投加微量的碱液也对溶液的pH有较大的影响,曲线斜率显著升高;超过临界点后,曲线斜率再度变缓。

该虚拟滴定装置可以让学生在没有进行实际实验操作时,也能够对滴定过程有个较为清晰的认识,帮助规范学生的实验操作。

2.3 弱碱、弱酸、有机物等溶液中形态分布的计算

在“Distribution”页面中可以对弱碱、弱酸、有机物等物质进行形态分布的计算。在“Acid/base system”的下拉菜单栏中可以选择制作者提供的一些已知 pK_a 参数的物质进行计算。如图6所示,示例选取了EDTA作为目标物进行计算。选取EDTA后,下方会自动展现出EDTA的逐级离解常数 pK_{a1} – pK_{a6} 。

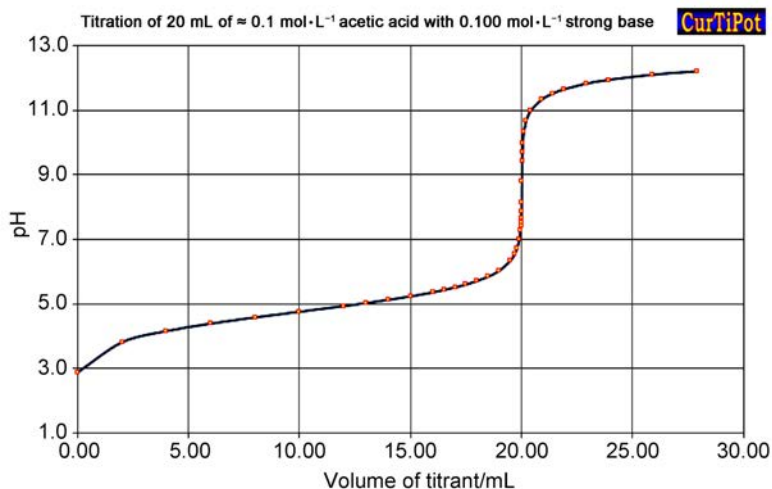
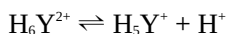


图5 滴定曲线

CurTiPot		Distribution Diagrams, Buffer Capacity and Protonation Curves				<--- read comment
Plot curves of EDTA at ionic strength I (mol/L) and Buffer Capacity at Σ[HiB] (mol/L)		Acid/base system		Overall protonation constants β _p		Corrected for I
		EDTA		Ionic strength, I	0	0.01
		pK _{a1} = logK _{pn}	-0.210	β _{p1}	1.07E+11	4.70E+10
		pK _{a2} = logK _{pn-1}	1.500	β _{p2}	6.03E+17	1.42E+17
		pK _{a3} = logK _{pn-2}	2.210	β _{p3}	7.76E+20	1.22E+20
	0.01	pK _{a4} = logK _{pn-3}	3.110	β _{p4}	1.26E+23	1.60E+22
		pK _{a5} = logK _{pn-4}	6.750	β _{p5}	3.98E+24	5.07E+23
	0.001	pK _{a6} = logK _{pn-5}	11.030	β _{p6}	2.45E+24	3.84E+23
		Charge of B	-4	γ _{H+}	1.000	0.902
	Protonations, n	6	pK _w	13.997	13.908	
Isoelectric Point (pI) approx. at pH		1.83	for	EDTA		

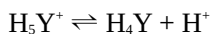
图6 形态分布图计算页面

以 H_4Y 表示 EDTA，当 pH 小于 pK_{a1} 时，EDTA 的 2 个羧基可再接受 H^+ ，形成带 2 个正电荷的离子 (H_6Y^{2+})，而当 pH 大于 pK_{a6} 时，EDTA 为完全离解态，形成带 4 个负电荷的离子 (Y^{4-})。“Charge of B”即为当 EDTA 完全离解时所带的负电荷的数目，“Protonations, n”则为两个极端 pH 条件下各形态的 EDTA 之间相差的质子数目。此外，根据 pK_a 和离解时所带电荷数可以计算得到 EDTA 的等电点，即在该 pH 条件下，EDTA 为不带电荷的分子态。随着 pH 从低到高，EDTA 逐级发生离解，根据 EDTA 的离解常数，可以计算得到不同形态的 EDTA 的浓度随 pH 变化的情况：



$$K_{a1} = [\text{H}_5\text{Y}^+][\text{H}^+]/[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]$$

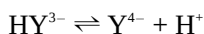
$$[\text{H}_5\text{Y}^+] = K_{a1}[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]$$



$$K_{a2} = [\text{H}_4\text{Y}][\text{H}^+]/[\text{H}_5\text{Y}^+]$$

$$[\text{H}_4\text{Y}] = K_{a2}[\text{H}_5\text{Y}^+]/[\text{H}^+] = K_{a1}K_{a2}[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$$

.....



$$K_{a6} = [Y^{4-}][H^+]/[HY^{3-}]$$

$$[Y^{4-}] = K_{a6}[HY^{3-}]/[H^+] = K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}[H_6Y^{2+}]/[H^+]^6$$

根据总量守恒,

$$[Y]_T = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

因此, 可以计算得到忽略离子活度等因素时 EDTA 在各 pH 条件下的浓度比例。

由于离子强度对溶液中各物质的活度具有一定影响, 在实际的研究工作中, 往往不可忽略离子强度这一因素。例如在吸附实验中, 许多研究工作已证实溶液离子强度对部分底物在吸附剂上的吸附作用有较为明显的影响^[6,7]。因此在这类实验中, 往往需要额外投加 NaCl 等盐类物质, 使在投加底物、吸附剂及调节溶液 pH 时, 溶液离子强度保持在一个相对稳定的范围内, 从而达到实验的“控制变量”的目的。在该软件中, 我们可对溶液中所含的 EDTA 的总浓度和溶液离子强度进行设定, 一般来说, 溶液离子强度应大于溶液底物的总浓度。这里, 我们设定 EDTA 总浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液离子强度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。参数设定完成后, 点击“Plot curves”按键进行计算和图形绘制, 形态分布图绘制结果如图 7 所示。从图中可以看到, 在强酸环境中($\text{pH} < 1$), EDTA 主要以 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 形式存在, 而当溶液环境为碱性时, EDTA 主要以去质子化形式(HY^{3-} 、 Y^{4-})存在。

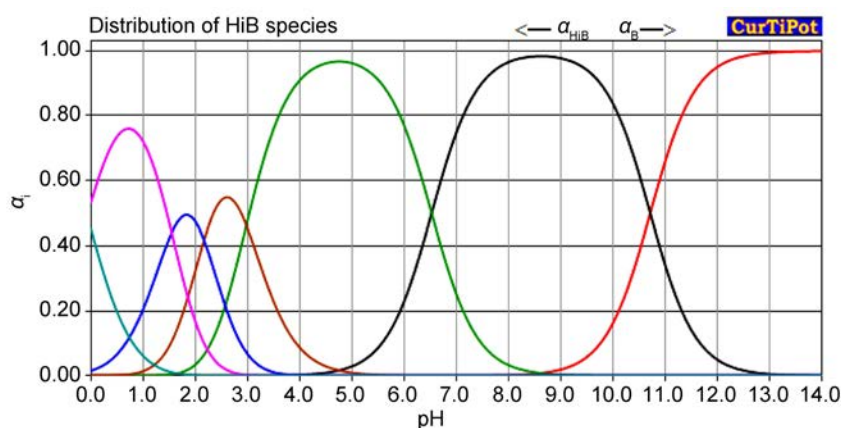


图 7 水中 EDTA 的形态分布图
[EDTA]_{tot} = $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子强度: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

此外, 在该页面的右方的表格中, 提供了计算得到的不同 pH 条件下溶液中各种形态所占的摩尔分数(图 8), 图 7 中的形态分布图便是以此为基础绘制得到的。在科研工作中, 由于各类报告、科学杂志对图表的绘制有不同的要求, 我们可以很方便地从该表格中提取计算结果, 在合适的科学制图软件中对形态分布图进行自定义绘制。

3 结 语

该软件无需安装, 即开即用, 有利于教师在课堂上的教学工作。在理论计算讲解后, 可使学生直观地看到计算结果、实验过程模拟等; 在实验课堂上, 也可使学生清楚地看到溶液各项参数对反应可能造成的影响。总之, 该软件具有便捷、直观等特点, 容易掌握和扩展应用, 可以成为大学化学理论课堂和实验课堂教学中的有利助手。

Molar fraction of each species as a function of pH								
		alpha 0	alpha 1	alpha 2	alpha 3	alpha 4	alpha 5	alpha 6
pH	h	B	HB	H ₂ B	H ₃ B	H ₄ B	H ₅ B	H ₆ B
0.000	5.434	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.535	0.449
0.200	5.307	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.635	0.336
0.400	5.185	0.000	0.000	0.000	0.001	0.051	0.711	0.238
0.600	5.069	0.000	0.000	0.000	0.002	0.086	0.753	0.159
0.800	4.953	0.000	0.000	0.000	0.006	0.136	0.757	0.101
1.000	4.827	0.000	0.000	0.000	0.014	0.205	0.720	0.060
1.200	4.679	0.000	0.000	0.001	0.031	0.291	0.643	0.034
1.400	4.500	0.000	0.000	0.002	0.066	0.382	0.533	0.018
1.600	4.285	0.000	0.000	0.005	0.125	0.458	0.403	0.009
1.800	4.040	0.000	0.000	0.014	0.213	0.494	0.275	0.004
2.000	3.776	0.000	0.000	0.034	0.324	0.474	0.166	0.001
2.200	3.508	0.000	0.000	0.073	0.436	0.402	0.089	0.000
2.400	3.249	0.000	0.000	0.138	0.518	0.302	0.042	0.000
2.600	3.006	0.000	0.000	0.231	0.549	0.202	0.018	0.000
2.800	2.786	0.000	0.000	0.349	0.523	0.121	0.007	0.000
3.000	2.592	0.000	0.000	0.479	0.453	0.066	0.002	0.000
3.200	2.429	0.000	0.000	0.605	0.361	0.033	0.001	0.000
3.400	2.300	0.000	0.001	0.715	0.269	0.016	0.000	0.000
3.600	2.204	0.000	0.001	0.802	0.190	0.007	0.000	0.000
3.800	2.134	0.000	0.002	0.866	0.130	0.003	0.000	0.000
4.000	2.086	0.000	0.003	0.910	0.086	0.001	0.000	0.000
4.200	2.053	0.000	0.004	0.939	0.056	0.001	0.000	0.000
4.400	2.029	0.000	0.007	0.957	0.036	0.000	0.000	0.000
4.600	2.012	0.000	0.011	0.966	0.023	0.000	0.000	0.000
4.800	1.996	0.000	0.018	0.967	0.014	0.000	0.000	0.000
5.000	1.980	0.000	0.029	0.962	0.009	0.000	0.000	0.000
5.200	1.961	0.000	0.045	0.950	0.006	0.000	0.000	0.000
5.400	1.934	0.000	0.069	0.927	0.003	0.000	0.000	0.000
5.600	1.896	0.000	0.106	0.892	0.002	0.000	0.000	0.000
5.800	1.843	0.000	0.158	0.841	0.001	0.000	0.000	0.000
6.000	1.772	0.000	0.229	0.770	0.001	0.000	0.000	0.000
6.200	1.680	0.000	0.320	0.679	0.000	0.000	0.000	0.000
6.400	1.572	0.000	0.428	0.572	0.000	0.000	0.000	0.000
6.600	1.458	0.000	0.542	0.458	0.000	0.000	0.000	0.000
6.800	1.347	0.000	0.652	0.347	0.000	0.000	0.000	0.000
7.000	1.251	0.000	0.748	0.251	0.000	0.000	0.000	0.000
7.200	1.175	0.000	0.825	0.175	0.000	0.000	0.000	0.000
7.400	1.117	0.000	0.882	0.118	0.000	0.000	0.000	0.000
7.600	1.077	0.001	0.922	0.078	0.000	0.000	0.000	0.000
7.800	1.049	0.001	0.948	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000
8.000	1.031	0.002	0.966	0.032	0.000	0.000	0.000	0.000

图8 水中EDTA的形态分布计算结果

[EDTA]_{tot} = 1 mmol·L⁻¹, 离子强度: 10 mmol·L⁻¹

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 无机及分析化学. 第2版. 武汉: 武汉大学出版社, 2007.
- [2] 周丹娜. 大学化学, **2015**, 30 (4), 21.
- [3] 周丹娜, 徐 晶, 徐德华. 化学教育, **2014**, 35 (18), 48.
- [4] 邱国平. 化学通报, **2007**, 70 (6), 476.
- [5] 康明亮, 韩东梅, Gewirtz, O. 大学化学, **2016**, 31 (10), 23.
- [6] Steri, D.; Monduzzi, M.; Salis, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 170, 164.
- [7] Paul, T.; Machesky, M. L.; Strathmann, T. J. *Environ. Sci. & Technol.* **2012**, 46 (21), 118964.